

University of Groningen

Charge, energy and bond dynamics at molecular interfaces

Bakulin, Artem Alekseevich

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2009

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Bakulin, A. A. (2009). *Charge, energy and bond dynamics at molecular interfaces*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Tal van interessante fysische, chemische en biochemische verschijnselen vinden plaats op grensvlakken van verschillende aard, bijvoorbeeld in het gebied waar verschillende soorten moleculen met elkaar in contact komen. Zelfs als de interacties tussen de moleculen zwak zijn (veel zwakker dan, bijvoorbeeld, covalente of ionische bindingen, gevormd in chemische reacties) kunnen deze de eigenschappen van de betrokken moleculen toch aanzienlijk veranderen. Om deze reden kunnen de moleculen in het grensvlak zich totaal verschillend gedragen van degenen in het bulkmateriaal. Dit leidt tot de vorming van specifieke 'grensvlak' moleculaire lagen, die twee fasen van reguliere materialen verbinden.

In dit werk bestuderen we een aantal specifieke eigenschappen van dergelijke grensvlakken in verschillende multi-fase (heterogene) systemen. We richten ons ook op de gevolgen die grensvlakken hebben voor het gedrag van de gehele systemen. Het beeld van moleculen in het grensvlak kan niet statisch zijn, maar vereist de extra dimensie van het observeren hoe deze moleculen zich gedragen in de tijd, d.w.z. hun dynamiek. Als een geschikt instrument hiervoor gebruiken we ultrasnelle meerkleuren spectroscopie - een techniek waarbij moleculen selectief worden gemarkeerd met een ultrakorte (minder dan 10^{-13} s) optische puls en hun evolutie vervolgens wordt getraceerd door een tweede lichtpuls die enigszins later arriveert en gewoonlijk een andere kleur heeft. Wij hebben deze techniek toegepast op twee heel verschillende soorten systemen: hydratatieschillen van amfifiele moleculen opgelost in water en mengsels van geconjugeerde polymeren met organische acceptoren.

De meerderheid van alle complexe biologische en chemische processen die plaatsvinden in de levende cel, doen zich voor in de hydratatieschillen van amfifiele (bio)moleculen. Protonenoverdracht, biochemische reacties, het vouwen van eiwitten, ligand binding aan substraten en membraan vorming - al deze verschijnselen vinden plaats in een waterachtig medium en worden voor een groot deel tot stand gebracht door water. Er zijn twee uitersten van amfifiele oplossing, afhankelijk van of hydrofiele of hydrofobe groepen domineren in de interactie tussen water en de opgeloste stof. Beide types van oplossing zijn bestudeerd in het huidige werk.

We zijn begonnen met het bestuderen van de dynamica van watermoleculen dicht bij het lipidengrensvlak van geïnverteerde micellen, wat een typisch voorbeeld is van een oplossing van zeer polaire (ionische) hydrofiele groepen in water. Met behulp van een polarisatiegevoelige spectroscopische pump-probe

techniek (hoofdstuk 2) exciteerden we OH-strek vibraties van op nanoschaal beperkte watermoleculen en vervolgens registreerden we hun heroriëntatie en de relaxatie van de trillingsenergie. We observeerden dat water in de kern van de ingesloten druppel, qua eigenschappen gelijk is aan water in de bulkfase van normaal vloeibaar water. Tegelijkertijd beïnvloedt de lipidenlaag van de geïnverteerde micel het gedrag van ongeveer één moleculaire laag water gebonden aan de lipidenkoppen. Heel verrassend bleef de distributie van dipoolmomenten van water in kleine micellen, aanzienlijk anisotroop tijdens het totale uitdoven van de trillingen. Dit maakt duidelijk dat tijdens de levensduur van de aangeslagen trillingen geen intermoleculaire energieoverdracht plaatsvindt, zowel tussen de watermoleculen gebonden aan de lipiden, als van de hydratatieschil naar de bulkachtige kern.

Verder bestudeerden we de intermoleculaire interactie tussen watermoleculen in meer detail door te kijken naar de frequentieschommelingen van water OH-strek trillingen met behulp van een 2- dimensionale infrarood (2DIR) spectroscopische techniek (hoofdstuk 3). Onze experimenten toonden aan dat de trillingsfrequentie van de watermoleculen in de buurt van de lipidengrenslaag vrijwel onveranderd blijft op een voor water uitzonderlijk lange tijdschaal van een paar picoseconden. Hieruit concluderen we dat de lipidengebonden watermoleculen geen energie uitwisselen en, waarschijnlijk, losgekoppeld zijn van elkaar en van de bulkwaterkern. Daarom lijken de, over het algemeen sterk door waterstofbinding gemedieerde, interacties tussen watermoleculen in de grenslaag te zijn gebroken. Dus is de hydratatielaag van een lipidengrensvlak geen schoolvoorbeeld van “een driedimensionaal netwerk van watermoleculen nauw met elkaar verbonden door waterstofbindingen”, maar eerder een film van lipidengebonden water. Sterke water-lipideninteractie in de laag creëert een omgeving van bijna “bevroren” water, op een tijdsschaal van 10^{-11} s.

In het tegengestelde geval van water in de buurt van hydrofobe (methyl) groepen (hoofdstuk 4), hebben we ook een belangrijke wijziging gezien van de waterdynamica. Dezelfde 2DIR techniek liet zien dat veranderingen in de trillingsfrequentie van de OH oscillatoren langzamer gaan dan in bulk water. Deze vertraging schaalde lineair met het aantal methylgroepen, waaruit blijkt dat dit effect het gevolg is van de dynamica van de waterstofbinding in de hydrofobe hydratatieschil. Interessant is dat de vertraging van veranderingen in de trillingsfrequentie van water samenhangt met de eerder gerapporteerde vertraging van de mobiliteit qua oriëntatie van de watermoleculen in de hydrofobe

hydratatieschil. We concludeerden dat de sprongachtige heroriëntaties, typisch voor bulkwater, in de buurt van hydrofobe groepen onderdrukt worden.

Wat onze studies naar waterdynamica hebben aangetoond, is dat water in de hydratatieschillen, zowel voor hydrofobe als hydrofiele (ionische) groepen, zich wezenlijk anders gedraagt dan bulkwater. De verbreking van waterstofbindingen vertraagt, samen met specifieke hydrofiele en hydrofobe interacties, de heroriëntering van de watermoleculen en belemmert het collectieve gedrag in het waterachtige milieu. Het zeer flexibele en samenhangende netwerk van waterstofgebonden eenheden bestaat niet meer in de hydratatieschil. Waarschijnlijk vormt water rond membranen en eiwitten een grenslaag van moleculen met een beperkte mobiliteit en een gereduceerde onderlinge koppeling. Deze laag stabiliseert aan de ene kant de structuur van de (bio)groep en beïnvloedt aan de andere kant de biochemie aan het oppervlak, het warmte- en ladingstransport en vele andere dynamische processen.

Een andere klasse van materialen onderzocht in dit proefschrift, zijn mengsels van geconjugeerde polymeren en organische acceptoren. Dergelijke mengsels hebben potentiële toepassingen in plastic zonnecellen, fotodiodes, en permanent geheugen. Onlangs is vastgesteld dat het polymeer-acceptorgrensvlak in deze materialen meestal wordt gewijzigd door donor-acceptor interactie. Daarom vindt licht-naar-lading conversie in fasegescheiden mengsels voornamelijk plaats via (een) intermediaire toestand(en) gevormd op het polymeer-acceptorgrensvlak. Deze tussentoestanden zijn geassocieerd met een gedeeltelijke verschuiving van de elektronendichtheid van donor naar acceptor (een zogenaamde chargetransfer complex (CTC) vorming). De gepresenteerde studie adresseerde voor de eerste keer de vraag - hoe een CTC van een geconjugeerd polymeer de vroege stadia van het licht-naar-lading conversieproces beïnvloedt.

Wij bewijzen dat de fotofysica sterk afhangt van de donor-acceptor interactie. In mengsels met een uitgesproken CTC formatie (hoofdstuk 5) wordt de ladingsgescheiden toestand direct aangeslagen, d.w.z. er wordt geen intrapolymere aangeslagen toestand gevormd en er vindt geen energieoverdracht plaats vóór de ladingsoverdracht. Bovendien zijn de gegenereerde ladingen gelokaliseerd in de oorspronkelijke donor-acceptor paren, tenminste op een honderd picoseconde tijdsschaal. Tenslotte ervaren ladingen ontstaan uit hetzelfde exciton, een zeer snelle en efficiënte recombinatie. Voor de bestudeerde acceptoren observeerden we een duidelijke trend: de efficiëntie van de ladingsrecombinatie wordt hoger met toenemende oscillatorsterkte van de CTC overgang.

Op basis van onze onderzoeken naar ternaire (hoofdstuk 6) en binaire mengsels van een geconjugerd polymeer met verschillende organische acceptoren, concludeerden wij dat de CTC- toestanden verantwoordelijk zijn voor de initiële omzetting van een excitatie naar een ladingspaar en dus dienen als een intermediair in de fotogeneratie van ladingen. Echter, afgezien van de grensvlak (CTC) verscheidenheid, is er een extra verscheidenheid van elektronische toestanden vereist voor een efficiënte verdere scheiding van het paar ladingsdragers, gecreëerd uit hetzelfde exciton, in een paar langlevende ladingen, zoals geleverd door, bijvoorbeeld, zuivere donor en/of zuiver acceptor fasen. Om deze reden laten fasegescheiden mengsels van polymeren met fullereenderivaten een veel hoger rendement van langlevende ladingen zien dan homogene mengsels van hetzelfde polymeer met sterke CTC acceptoren. Echter, de opbrengst van langlevende ladingen neemt drastisch toe wanneer een extra verscheidenheid van elektronopnemende toestanden wordt geïntroduceerd in het homogene CTC mengsel, bijvoorbeeld door fullereen C₆₀ doping.

We hebben ook een onderzoek uitgevoerd naar licht-naar-ladingsconversie in polymeer-methanofullereen mengsels (hoofdstuk 7). In tegenstelling tot eerdere studies, waarin meestal het polymeer geëxciteerd werd, richtten we ons op de dynamica van gatoverdracht na de excitatie van methanofullereen. Onze experimenten toonden aan dat de efficiëntie (~ 100 %) en de tijdschaal (~ 30 fs) van de ladingsscheiding op het donor-acceptorgrensvlak, na de excitatie van de acceptor, zeer vergelijkbaar zijn met wat eerder werd gerapporteerd voor de donorexcitatie. Deze resultaten dienen als een extra aanwijzing dat, onafhankelijk van welk molecuul aanvankelijk werd geëxciteerd, ladingsscheiding op dezelfde manier plaatsvindt, namelijk via de CTC-toestanden op het donor-acceptorgrensvlak.

Samenvattend: Een algemene conclusie die kan worden getrokken uit de inhoud van dit proefschrift is dat een grenslaag van moleculen eigenschappen heeft die dramatisch verschillen van die van de afzonderlijke bulkmaterialen. Met name de kracht en de aard van de intermoleculaire interacties op het grensvlak hebben grote invloed, niet alleen op de structuur, maar ook op de dynamica van het moleculaire systeem.

